

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-139815

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02 1 0 1 Z
B 01 J 23/86		B 01 J 23/86 M
23/89		23/89 M
D 01 F 9/127		D 01 F 9/127
H 01 B 1/04		H 01 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-305512

(22) 出願日 平成9年(1997)11月7日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

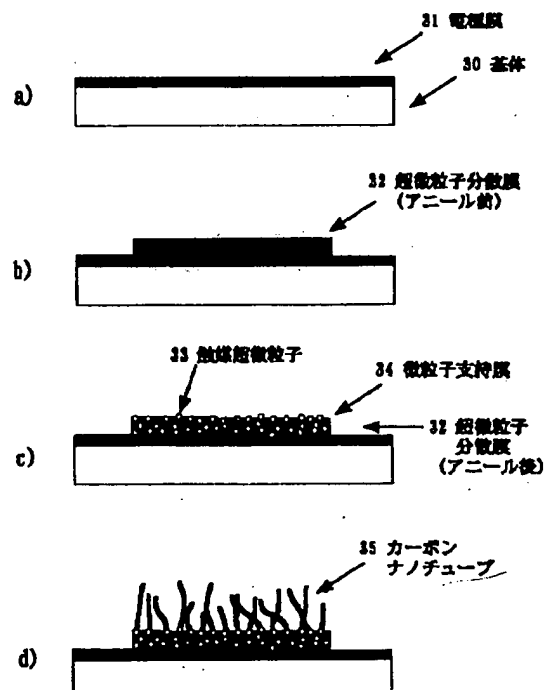
(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カボンナノチューブの片方、もしくは両端を基体上に電極に接合しカーボンナノチューブに電流を効率よく流すデバイス、カーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスを提供する。

【解決手段】 Fe, CoまたはNiを含有する触媒超微粒子がCu, Ag, AuまたはCrが主成分である材料に分散されている表面を有する基体を、エチレン、アセチレンまたは一酸化炭素ガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400～800℃で加熱して原料ガスを熱分解することにより基体の表面からカーボンナノチューブを成長させてデバイスを得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブを用いたデバイスであって、少なくとも該カーボンナノチューブの片方が基体に接続しており、かつその接合部分にFe、Co、Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子があり、該触媒超微粒子がCu、Ag、Au、Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されていることを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項2】 前記基体がSiであり、前記触媒超微粒子がFe、Coのうち1種類以上からなる金属を含有するものであり、かつそれがCuを主成分とする材料に分散されている、請求項1に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項3】 前記カーボンナノチューブに流れる電流が外部磁場で変調されている、請求項1または2に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項4】 基体上に触媒を用いた熱分解法によりカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブデバイスの製造法において、Fe、Co、Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子がCu、Ag、Au、Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されている基体の表面からカーボンナノチューブを成長させ、その際、該触媒超微粒子分散部分を有する基体を、エチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解反応を起こさせることを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項5】 前記基体がSiであり、前記触媒超微粒子がFe、Coのうち1種類以上からなる金属を含有するものであり、かつそれがCuを主成分とする材料に分散されている、請求項4に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項6】 前記カーボンナノチューブに流れる電流を外部磁場で変調する、請求項4または5に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、量子効果デバイス、電子デバイス、マイクロマシンデバイス、バイオデバイスなどの機能性デバイスとして有効なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法に関し、特にカーボンナノチューブに流れる電流を磁場で制御する電子デバイスに最適なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数μm以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から

何種類もの製法が研究されてきている。その中で現在ではPAN系やピッチ系の原料から作製される製法が主流を占めている。この製法の概略は、PAN繊維や等方性ピッチ、メソフェーズピッチから紡糸した原料を不融性、耐炎化し800～1400℃で炭素化、そして1500～3000℃で高速処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率など機械的特性に優れかつ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材などに複合材料としても利用されている。

【0003】これとは別に近年発見されたカーボンナノチューブは直径1μm以下の太さのチューブ状の材料であり、理想的なものとして炭素六角網目の面がチューブの軸に平行になって管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブはカーボンでできた六角網目の繋り方やチューブの太さにより金属的になったり半導体的になったりすることが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。カーボンナノチューブの合成にはアーク放電法を利用するのが一般的になっているが、レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ利用などが近年研究されてきている。

【0004】まず一般的なカーボンファイバーの従来技術について以下に簡単にまとめる。

【0005】カーボンファイバーには多種類存在し、その用途などにより合成方法を選択しなければならない。合成されるファイバーの構造は合成方法やその条件により大きく変化することが知られている。これらの詳細は稲垣道夫著「ニューカーボン材料」(技術堂出版)に記載されている。以下に主だった3種類の合成方法について簡単に説明する。

【0006】1) PAN系カーボンファイバー  
原料にポリアクリロニトリルを用いて前駆体の紡糸、その不融性処理、高温処理の3つの主要なプロセスを経て合成される。不融性処理、高温処理では環化と酸素による脱水素化、さらに炭素六角網目形成を伴う脱炭化水素化が行われる。またプロセスの途中でファイバーに延伸操作を加えることにより炭素六角網目がファイバーの軸方向に配列するようになり、特性が著しく向上することが知られている。こうして得られるPAN系カーボンファイバーには汎用(General Purpose, GP)グレード、および高強度(High Tensile Strength, HT)タイプがある。

【0007】2) ピッチ系カーボンファイバー  
ピッチ系カーボンファイバーは等方性ピッチからつくられる等方性ピッチ系炭素繊維と光学的に異方性を示すメソフェーズ系ピッチ系炭素繊維の主に2種類に分けられる。製造プロセスは上記PAN系カーボンファイバーに類似しており紡糸、不融性処理、高温処理による炭素化からなっている。

【0008】メソフェーズ系ピッチ系炭素繊維はPAN系カーボンファイバーの場合のような延伸操作を加えな

くても軸方向の良好な配列が得られ、繊維断面の組織も放射状（ラジアル）、ランダム、同軸円筒状（オニオン）などがピッチの粘度で制御できる。メゾフェース系ピッチ系炭素繊維は高弾性率（High Modulus, HM）タイプであり将来の複合材料として注目されている。等方性ピッチ系炭素繊維はG Pグレードに属しており断熱材などに利用されてきた。

【0009】3）気相成長系カーボンファイバー  
代表的な1例を示すと、水素をキャリアガスにしてベンゼン蒸気を1050℃前後に保持した電気炉内に送り込み、鉄微粒子を触媒として基板上に成長させる方法がある。成長過程には核形成、極めて細いファイバーの軸方向の成長、ファイバーの径方向に太さを増す径方向成長期の3種類が考えられている。触媒には10nm程度の鉄の超微粒子が必要であり、ファイバーが得られた後ではファイバーの先端にFe<sub>3</sub>Cとして存在する。水素ガスには鉄の還元やベンゼンの熱分解の抑制の作用もあると考えられている。得られたファイバーは中心から中空チューブ、平坦で薄い網目層、軸にほぼ平行に配列し1mm程度の網目を持つ厚い外周部からなっている。中心付近の平坦で薄い網目層を持つ中空チューブは鉄触媒が核になってできたもので、厚い外周部はベンゼンの熱分解により得られたものと考えられる。このようなチューブは鉄を触媒として一酸化炭素を気相熱分解した場合にも見られる。G. G. Tibbetssはメタンガスを用いても同様なファイバーが得られることをJ. Cryst. Growth, 73 (1985) 431 で説明している。

【0010】気相成長法では基板に触媒を付けておくシーディング法(Seeding Catalyst Method)と、触媒を気相中に浮遊させる流動触媒法(Floatong Catalyst Method)がある。流動触媒法ではファイバーの径が細く折れ曲がった形状になりやすい。またIshioakaらはキャリアガスに水素と二酸化炭素-一酸化炭素の混合ガスを用いることによりファイバーの収率が向上すること、また触媒としてフェロセンと金属アセチルアセトネイトの混合物を用いることによりさらにファイバーの収率が向上することをCarbon, 30 (1992) 859 およびCarbon, 30 (1992) 865 において説明している。

【0011】シーディング法で得られたファイバーは熱処理を加えることにより黒鉛的積層構造が発達する。すなわち2000℃付近で網目構造が発達し、2500℃付近から網目の積層構造が発達していく。流動触媒法で作成したファイバーではあまり黒鉛的積層構造は発達しない。これらのファイバーを2800℃以上で熱処理するとファイバー外壁が多面体になるポリゴニゼーションが発生する。

【0012】これらの製法を全体的にみると、PAN系、ピッチ系では空気中150~400℃の雰囲気中で耐炭化、不融化が必要であり、その後気相成長法も含め炭素化、黒鉛化の熱処理が必要である。すなわち1300

℃付近の熱処理で炭素化された炭素質の材料と、2800℃付近で黒鉛化された黒鉛質の材料がある。この加熱処理に伴って密度は増加し抵抗率は減少する傾向にある。材料別にみると概ね等方性ピッチ系、PAN系、メゾフェースピッチ系、気相成長系の順に密度、引張強度、引張弾性率は増大し、抵抗率は低下する。等方性カーボンファイバーでは平均面間隔が0.344nm程度で高温熱処理を施しても乱層構造が残っている。しかし気相成長系カーボンファイバーでは2400℃以上で高温熱処理を施すと平均面間隔が0.336nm程度になり理想的な積層構造が得られる。これは磁気抵抗値の測定からも評価できる。

【0013】以上記載した製法で得られるカーボンファイバーの径は数μm以上であるが、これらの中で比較した場合、気相成長法が最も軸に平行な積層網目構造が得られ易く、径も細いものが得られカーボンナノチューブに近い材料であるといえる。

【0014】次に近年開発されたカーボンナノチューブについて従来技術を説明する。

【0015】直径がカーボンファイバーよりも細い、1μm以下の材料は通称カーボンナノチューブと呼びカーボンファイバーとは区別しているが、明確な境界はない。本明細書中では直径数μm以上の太さで細長い形状の材料をカーボンファイバー、直径1μm以下の太さで細長い形状を有している材料をカーボンナノチューブと呼ぶことにする。また狭義には、カーボンの六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている。

【0016】狭義のカーボンナノチューブをさらに分類すると六角網目のチューブが1枚の構造のものをシングルウォールナノチューブ(SWNTと略称する)、一方多層の六角網目のチューブから構成されているものをマルチウォールナノチューブ(MWNTと略称する)と一般的に呼んでいる。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定されるが、同一の構造のカーボンナノチューブのみを生成することはできていない。

【0017】これらのカーボンナノチューブの構造を簡単にまとめると図1に示すようになる。図1a~d中、図の左はカーボンナノチューブやカーボンファイバーを横から見た簡略図であり、右側はその断面図である。カーボンファイバーでは径が大きく、軸に平行で円筒状の網目構造が発達していない図1a)のような形状を有し、触媒を利用した気相熱分解法では図1b)のようにチューブの中心付近に軸に平行でかつチューブ状の網目構造があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着している場合が多い。アーク放電法などでは図1c)のように中心に軸に平行でかつチューブ状の網目構造が発

達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ないMWNTになる。またアーク放電法やレーザー蒸発法では図1d)のように多重になっていないチューブ状網目構造が発達し、いわゆるSWNTが得られ易い。

【0018】上記のカーボンナノチューブの製法には現在主に3種類用いられている。それはカーボンファイバーでの気相成長法と類似の方法、およびアーク放電法、レーザー蒸発法である。またこの3種類以外にもプラズマ合成法や固相反応法が知られている。ここでは代表的な3種類について以下に簡単に説明する。

【0019】1) 触媒を用いた熱分解法

この方法はカーボンファイバーの気相成長法とほぼ同じである。このような製法をC.E. SNYDERらがInternational Patent ApplicationのPublication Number=WO 89/07163に記載している。反応容器の中にエチレンやプロパンを水素とともに導入し、同時に金属超微粒子を導入する。原料ガスはこれ以外にもメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素など酸素を含む原料でもかまわないとしている。また原料ガスと水素の比は1:20~20:1が良好であり、触媒はFeやFeとMo、Cr、Ce、Mnの混合物が推奨されており、それをfumed アルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応温度は550~850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当り水素が100sccm、炭素を含む原料ガスが200sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分~1時間程度でカーボンナノチューブが成長する。

【0020】こうして得られるカーボンナノチューブの形状は直径が3.5~75nm程度であり、長さは直径の5~1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱分解カーボンの付着は少ない。

【0021】また生成効率はよくないもののMoを触媒核にし、一酸化炭素ガスを原料ガスにして1200℃で反応させるとSWNTが生成されることがH. DaiらによってChemical Physics Letters 260 (1996) p.471-474に報告されている。

【0022】2) アーク放電法

アーク放電法はIijimaらにより最初に見出され、詳細はNature Vol. 354 (1991) p.56-58に記載されている。アーク放電法とは、アルゴン約100Torrの雰囲気中で炭素棒電極を用いて直流アーク放電を行うという単純な方法である。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部分に5~20nmの炭素微粒子とともに成長する。このカーボンナノチューブは直径4~30nmで長さ約1μm、2~50のチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。螺旋のピッチはチュー

ブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34nmとグラファイトの層間距離にほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0023】またT.W. Ebbesenらはアーク放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件をNature Vol. 358 (1992) p.220-222に記載している。陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用い、チャンバー中で1mm離して対向するよう設置し、ヘリウム約500Torrの雰囲気中で約18V、100Aのアーク放電を発生させる。500Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気をアルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

【0024】3) レーザー蒸発法

レーザー蒸発法はT. GuoらによりChemical Physics Letters 243 (1995) p.49-54に報告されて、さらにA. TheissらがScience Vol. 273 (1996) p.483-487にレーザー蒸発法によるロープ状SWNTの生成を報告した。この方法は概略は以下のとおりである。まず、石英管中にCやNiを分散させたカーボンロッドを設置し、石英管中にArを約500Torr満たした後全体を1200℃程度加熱する。そして石英管の上流側の端からNdYAGレーザーを集光してカーボンロッドを加熱蒸発させる。そうすると石英管の下流側にカーボンナノチューブが堆積する。この方法はSWNTを選択的に作成する方法としては有望であり、またSWNTが集まってロープ状になり易いなどの特徴がある。

【0025】次にカーボンナノチューブの応用について従来技術を説明する。

【0026】現時カーボンナノチューブの応用製品は出ていないが、応用化へ向けた研究活動は活発である。その中で代表的な例を以下に簡単に説明する。

【0027】1) 電子源

カーボンナノチューブは先端が先鋭で、かつ電気伝導性があるため電子源としての研究例が多い。W.A. de HeerらはScience Vol. 270 (1995) p.1179でアーク放電法で得られたカーボンナノチューブを精製しフィルターを通して基板上に立て電子源とした。この報告では電子源はカーボンナノチューブの集団となっているが、1cm<sup>2</sup>の面積から700V印加により100mA以上の放出電流が安定して得られたとしている。またA.G. RinzierらはScience Vol. 269 (1995) p.1550にてアーク放電法で得られたカーボンナノチューブの1本を電極に取り付け特性を評価したところ、約75Vの電圧印加により先端の閉じたカーボンナノチューブからは約1nA、先端の

開いたカーボンナノチューブからは約0.5 $\mu$ Aの放出電流が得られたとしている。

#### 【0028】2) STM, AFM

H. DaiらはNature 384, (1996) p.147においてカーボンナノチューブのSTM, AFM応用について報告している。カーボンナノチューブはアーク放電法で作製されたもので、先端部分は直径約5 nmのSWNTになっている。tip が細く、しなやかであるため、試料の隙間部分の底でも観察でき、先端のtip crash のない理想的なtip が得られるといわれている。

#### 【0029】3) 水素貯蔵材料

A.C. Dillon らはSWNTを用いることにより、ピッチ系の原料から生成したカーボンと比較して数倍の水素分子が貯蔵できることをNature Vol. 386 (1997)p.377-379に報告している。また応用への検討が始まったばかりではあるが、従来の水素自動車などの水素貯蔵材料として期待されている。

#### 【0030】

【発明が解決しようとする課題】従来技術のカーボンナノチューブの構成や製法では、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もかなりランダムなものであり、また成長直後ではカーボンナノチューブに電極は接合されていない。すなわち、カーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。例えば電子源として利用しようとする場合にはA.G. RinzlerらはSCIENCE Vol. 269 (1995) p.1550-1553 に示されているようにカーボンファイバーの1本を取り出し、片方を電極に接着する必要がある。またWalt A. de Heer らはSCIENCE Vol. 270 (1995) p.1179-1180 およびSCIENCE Vol. 268 (1995) p.845-847 に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブは精製した後セラミックフィルターを用いて基板上にチューブを立たせる工程が必要である。この場合には積極的に電極とカーボンナノチューブを接合してはいない。

【0031】シーディングの触媒を用いた熱分解法でも基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることができるが、基板温度も高く、また成長するカーボンナノチューブの方向は制御できず、太さも制御しずらくチューブの周壁にはアモルファス状のカーボンが成長し易かった。また基体とカーボンナノチューブの接合も弱いものであった。

【0032】さらにアーク放電では大電流が必要であり、かつカーボンナノチューブの成長部分の温度が極めて高く、石英や金属の基板などのような基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。

【0033】同様にレーザー蒸発法においても、カーボンナノチューブは高温フレーム中で成長し、ガス下流の低温部分にただ降り積もるだけなので、特定の基体上に

成長させることはできなかった。

【0034】また磁場によりカーボンナノチューブに流す電流量を制御する技術はなかった。

【0035】以上の従来技術から理解されるように特定の基体上に特定の方向にナノチューブを形成するのは非常に困難であり、さらにカーボンナノチューブの片端、もしくは両端を電極に接合した状態での成長は不可能であった。

【0036】本発明の目的はこれらの問題点を解決することにある。

【0037】すなわち本発明の目的はカーボンナノチューブの片方、もしくは両端を基体上の電極に接合しカーボンナノチューブに電流を効率よく流すデバイスを提供することである。

【0038】また本発明の別の目的は基体上のカーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスを提供することである。

【0039】また本発明の別の目的は基体上のカーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスの製造法を提供することである。

【0040】また本発明の別の目的は基体上に特定の方向性を有したカーボンナノチューブを成長させる製造法を提供することである。

#### 【0041】

【課題を解決するための手段】上記の課題は本発明の以下のデバイスおよびその製法により解決できる。すなわち、本発明のデバイスはカーボンナノチューブを用いたデバイスであって、少なくとも該カーボンナノチューブの片方が基体に接続してあり、かつその接合部分にFe, Co, Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子があり、該触媒超微粒子がCu, Ag, Au, Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されているカーボンナノチューブデバイスである。

【0042】また、本発明の製造法は、基体上に触媒を用いた熱分解法によりカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブデバイスの製造法において、Fe, Co, Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子がCu, Ag, Au, Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されている基体の表面からカーボンナノチューブを成長させ、その際、該触媒超微粒子分散部分を有する基体を、エチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で100℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解反応を起こさせるカーボンナノチューブデバイスの製造方法である。

【0043】本発明のカーボンナノチューブデバイスは、カーボンナノチューブに流れる電流が外部磁場で変調できる。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0045】本発明のデバイスにおいて、基体がSiであり、かつ触媒超微粒子がFe、Coの1種類以上からなる金属であり、該触媒超微粒子がCuを主成分とする材料に分散されているカーボンナノチューブデバイスが特に好ましい。Fe、Coを含有する金属を触媒超微粒子とし、その触媒超微粒子が銅を主成分とする膜中に分散されていることがSi基板を利用する上でも、カーボンナノチューブの低温成長や電流磁場制御、銅中への分散の3点において好ましい。

【0046】またしたがって、カーボンナノチューブを用いたデバイスの製法においては、FeもしくはCoを含有する触媒超微粒子が銅を主成分とする材料に分散されているSi基板の表面からカーボンナノチューブを成長させるのが、好ましい発明の実施形態である。その際、該基体をエチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解を起こさせることが、カーボンナノチューブの特性上、また触媒超微粒子の分散から考えても好ましい。もちろんこれらのガス以外にもシクロヘキサンやベンゼンのように最初液体であるものを蒸発させて原料ガスとして用いてもかまわないが、低温成長の観点からエチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスが好ましい。また水素ガスを混合することが原料の脱水素作用には好ましい場合もある。

【0047】本発明における触媒超微粒子は径が数nm～数100nmの範囲のものが好ましい。

【0048】以下、本発明の作用の説明には微粒子分散型のGMR膜を利用するので、まずこの微粒子分散型のGMRについて説明する。

【0049】GMRとはGiant Magnetic Resistance（巨大磁気抵抗）の略であり、磁場の印加により特定の構成を有する膜の電気抵抗率が低下する現象である。一般的には金属の積層薄膜を用いるが、それにはFe/CrやCo/Cuなどの組み合わせが有効である。このようなGMR効果は金属積層膜のみならず超微粒子分散膜（グラニュー合金膜）においてもみられる。このGMR効果はFeやCoの金属薄膜層や微粒子の磁気モーメントが外部磁場により平行になり、その結果伝導電子のスピンに依存した散乱が減少することが原因と考えられている。

【0050】上記超微粒子分散膜は同時スパッタリング法やICB法（クラスターイオンビーム法）などの方法により作製可能である。銅中に分散させたFeやCoの微粒子径は成膜中の基板加熱や成膜後のアニールによりある程度制御可能であり、微粒子径は数nm～数10nmになる。このようにして得られた超微粒子分散膜の表

面にもFe、Coなどの超微粒子が存在し、カーボンナノチューブ成長の成長核として利用できる。

【0051】この触媒超微粒子成長核を有する基体に、カーボンナノチューブを成長させるには、基体を原料ガスの他、希釈ガスや成長促進ガスなどを加えたガス雰囲気中で加熱処理する方法が有効である。原料ガスとしては前述したようにカーボンを含むガスの多くが利用可能である。例えば炭素と水素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどのやその他の元素を含むベンズニトリル、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素などが挙げられる。これらの中で好ましい原料は基体の種類や成長核などの組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素および酸素からなる原料の方が不純物が入りにくくてよい。またカーボンナノチューブの低温から考えるとエチレン、アセチレン、一酸化炭素が好ましい。また成長促進ガスとしては水素が挙げられるが、水素の有効性は原料ガスや反応温度、成長核の組成などに依存するので、特になくてもかまわない。また希釈ガスは成長が速すぎる場合や、原料ガスの毒性や爆発性を緩和したい場合に有効であり、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスや窒素などが挙げられる。

【0052】こうして得られるカーボンナノチューブデバイスの作製プロセスの例を図2、4に示す。図2はプロセスを説明するための簡略断面図であるが、図2において20は基体、21はアニール前超微粒子分散膜、22はアニール後超微粒子分散膜、23は触媒超微粒子、24はCuなどを主元素とする超微粒子支持膜、25はカーボンナノチューブである。この図を元にカーボンナノチューブの製法の概念を説明すると以下のようになる。まず図2a)のように基体上にCu、Ag、Au、Crを主成分とする膜にFe、Co、Niを主成分とする金属超微粒子が均質に分散した薄膜を作製しておく。この成膜方法としては例えばCuとCoをターゲットとした2元同時スパッタリング法が挙げられる。成膜後還元雰囲気中400～800℃でアニールすることにより分散の均質性が壊れ、Cuなどを主成分とする超微粒子支持膜24の中や表面にCoなどの触媒超微粒子23が析出した微粒子分散膜22が得られる。この分散状態は完全なものではなく、触媒微粒子中にCuが若干固溶したり、逆に微粒子支持膜であるCu膜中にFeやCoが若干固溶している。

【0053】次に図4に示すような反応装置内でカーボンナノチューブを成長させる。ここで、装置概略図である図4について説明する。図4中41は反応容器であり、42は基体、43は赤外線吸収板であり基体ホルダーの役割も担っている。44はエチレンなどの原料ガスを導入する管であり、基体付近での原料ガス温度が均一になるよう配置されていることが好ましい。45は水素

などの反応促進ガスやヘリウムなどの希釈ガスを導入する管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つ。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプやロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。図では省略してあるが、この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対などが組み込まれている。もちろんここで説明した装置ばかりでなく、外部から全体を加熱する電気炉型の装置であってもかまわない。実際のカーボンナノチューブの成長では、例えば原料ガスにエチレンを44から10 sccm導入し、45から水素を10 sccm導入し、容器内の圧力を1000パスカルにして、赤外線ランプにより基体を700℃にして60分間反応させる。

【0054】このようにして得られたものを図2c)に示す。カーボンナノチューブの径は触媒超微粒子の径やその他の反応条件に依存して、数nm〜サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm〜数10μmになる。またチューブの片端、もしくは両端が既に基体と結合しているため電界電子放出やSTMなどの探針や量子デバイス、マイクロマシンの振動子や各種電極などに用いる応用の場合には特に都合がよい。またカーボンが化学的にも安定でかつ高強度なため基体表面の改質法としても利用可能である。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、適宜本発明の範囲内で変更できるものである。

【0056】実施例1

本発明に係るカーボンナノチューブデバイスとその製法を、図3のプロセスを説明するための簡略断面図と図4の装置概略図を用いて説明する。

【0057】図4中41は反応容器であり、42は基体、43はグラファイト製の赤外線吸収体であり基体ホルダーの役割も担っている。44は原料ガスを導入する管であり、基体付近での原料ガス濃度が均一になるよう配置されている。45は水素ガスを導入する管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つように窓付近に配置されている。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプとロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージと基体の温度を測定する熱電対が組み込まれている。

【0058】まずカーボンナノチューブを成長させる前の基体の準備について説明する。

【0059】最初に基体上に電極を作製する。基体として清浄したサファイヤ基板、Siウエハー基板を用い、

RFスパッタリング法によりCoを100nm成膜した。スパッタリング条件はRF電力400W、Ar=5mTorr雰囲気である。次に作製した電極上の一部に超微粒子分散膜を作製するためにそれ以外の部分をメタルマスクで覆い、CuとCo、CrとFe、AgとNi、AuとCoとNiを電極成膜と同様な条件で同時スパッタリング、もしくは同時抵抗加熱法により約200nm成膜した。このときA(Cu, Cr, Ag, Au):B(Fe, Co, Ni)の比は5:1程度とした。この基体を図4に示した反応装置に設置して水素4%、ヘリウム96%の雰囲気中で600℃で20分間アニールすると、基体の表面には粒径数〜数10nmのFe, Co, Niの触媒超微粒子33がCu, Cr, Ag, Auの超微粒子支持膜34中や表面にかなり高密度に分散された超微粒子分散膜32の状態になった。

【0060】次にこの触媒超微粒子を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを10 sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を400〜800℃にした。温度が安定した後、44からメタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素、ベンゼンの原料ガスを約10 sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0061】取り出した基体の表面をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界電子走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、いずれの基体も図3d)に示すように超微粒子分散膜上のみカーボンナノチューブが成長していた。カーボンナノチューブは原料ガスや触媒超微粒子に依存して直径数nm〜数10nmであり、基板にチューブの片側、もしくは両端を接合させた状態で、基板からある程度垂直方向に成長していた。ただしメタンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの成長は少なかった。またベンゼンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの径にはバラツキがあり、太いものは数100nmになっていた。カーボンナノチューブの成長最適温度は一酸化炭素、アセチレン、エチレン、ベンゼン、メタンの順に高くなった。またSiウエハー基板では触媒超微粒子をCuに分散させた場合が最もカーボンナノチューブの成長が進んでいた。

【0062】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するため、基体の電極膜に電極を付けた後真空チャンパー内に設置し、基板と平行でかつ基板と0.1mm離れた位置に対向電極を設置した。そしてチャンパー内を $10^{-8}$ Torrに排気した後対向電極に正の電圧を印加してゆき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。その結果電流量はカーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して1桁ほど大きかった。こ

れはカーボンナノチューブが電極に十分接合されていることが効果となっていると考えられる。またこのデバイスの膜に平行に磁場を1000 (Oe) 印加したところ、電子放出量が10%向上した。これはカーボンナノチューブに接合されているFe, Co, Niなどの超微粒子のスピンの磁場により整列したことが原因と考えられる。電極上にカーボンナノチューブを分散させただけの膜では、磁場による電流変化は観測されなかった。このことから本発明のデバイスは磁場によりアクティブに応答することが確認された。

#### 【0063】実施例2

次に横型のカーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図5の簡略図と図4の装置概略図を用いて説明する。図5において、a) は上からみた平面略図、b) は横断面略図である。

【0064】実施例1と同様にRF同時スパッタリング法によりまずCo/Cu分散膜をメタルマスクを用いて基本50Å上に膜厚200nm成膜した。このときのスパッタリング条件はRF電力400W、Ar=5mTorr雰囲気であり、Co:Cuの成分比は1:4程度であった。この基体を図4に示した反応装置に設置して10<sup>-7</sup>Torrの真空中で450℃で20分間アニールすると、分散膜中のCoが析出して粒径数〜数10nmのCo超微粒子がかなり高密度に分散された状態が得られ、触媒超微粒子分散膜53になった。次にこの触媒超微粒子分散膜を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を600℃にした。温度が安定した後、窒素でアセチレンを10%まで希釈した混合原料ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。ここでアセチレンの流れが基体AからBに流れるよう設置した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。そしてメタルマスクでカバーした後スパッタリング法によりCo電極51, 52を膜厚100nmだけ成膜した。この際カーボンナノチューブ54の先端の大部分は電極52によりカバーされ、電気的に接続された。

【0065】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図5a, b) に示すように超微粒子分散膜53からカーボンナノチューブ54がソースガスの流れに沿ってAからBの方向に成長しており、電極51, 52間はカーボンナノチューブで接合できていた。カーボンナノチューブ54の直径は数nm〜数10nmであった。

【0066】得られたカーボンナノチューブデバイスの特性評価するため、基板の電極51, 52に配線した後電圧と磁場を印加してゆき、電流-電圧特性を測定した。このとき磁場は図5中A-Bに垂直方向に印加し

た。その結果同じ電圧の場合には1テスラでは最初の無磁場に比較して約10%多い電流量が観測され、そのまま磁場をゼロにし戻しても最初の無磁場電流量より約3%多かった。このことから本発明のデバイスは磁場のヒステリシスを感知できるデバイスであることが確認された。また比較のためカーボンナノチューブを基体上に分散させて、上から白金電極を作製した素子では、磁場に応答する現象はみられなかった。

#### 【0067】実施例3

10 次にTip型カーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図6のプロセスを説明するための簡略断面図と図4の装置概略図を用いて説明する。

【0068】まず基体60であるSiウエハーをフォトリソグラフィーにより図6a) のように梁状に形成し、その上にCo電極61をスパッタリング法により100nmの膜厚で成膜した。そして梁の一部に超微粒子分散部分62を作製した。超微粒子分散部分62の作製には微小オリフィスを有する膜を電極61上に設け、CoとCuを抵抗加熱法により斜め蒸着し、その後オリフィスを取り除く方法により行った。このときのCoとCuの比は約1:4であった。この基体を図4に示した反応装置に設置して10<sup>-7</sup>Torrの真空中で450℃で20分間アニールすると、分散膜中のCoが析出して粒径数〜数10nmのCoの触媒超微粒子63がかなり高密度に分散された状態が得られた。次にこの触媒超微粒子分散膜を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を700℃にした。温度が安定した後、エチレンガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0069】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図6c) に示すように超微粒子分散部分62表面の触媒超微粒子63からカーボンナノチューブが成長しており、カーボンナノチューブの直径は数nm〜数10nmであった。

【0070】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するため、基板をSTM, AFM評価装置に取り付け、その際電極61も配線した。STM, AFM評価の結果、カーボンナノチューブTipによる良好な画像が得られた。またSTMでは着磁した膜のドメイン構造が観測された。これはカーボンナノチューブがGMR効果を有する膜に接続されている効果と考えられる。

#### 【0071】

【発明の効果】以上説明したカーボンナノチューブの製法を用いることにより以下の効果を達成できる。

【0072】1) 電極と電気的接合のよいカーボンナノチューブデバイスを提供できる。



【0073】2) 磁場により電流量が制御できるカーボンナノチューブデバイスを提供できる。

【0074】3) 片側もしくは両端が電極に接合されているカーボンナノチューブを成長できる。

【0075】4) 径や方向がある程度均一なカーボンナノチューブが生成される。

【0076】5) 基板の任意の位置に直接カーボンナノチューブを成長できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】カーボン細線の構造を示す簡略図で、a) は等方的なカーボンファイバー、b) は周囲にアモルファスカーボンの付いたカーボンナノチューブ、c) はマルチウォール(カーボン)ナノチューブ、d) はシングルウォール(カーボン)ナノチューブである。

【図2】縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に超微粒子分散膜(アニール前)を成膜したところ、b) はその膜をアニールした後の状態、c) はカーボンナノチューブ成長後のデバイスの状態である。

【図3】実施例1のカーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に電極膜を成膜したところ、b) はその上に超微粒子分散膜(アニール前)を成膜したところ、c) はその膜をアニールした後の状態、d) はカーボンナノチューブ成長後のデバイスの状態である。

【図4】カーボンナノチューブの成長装置の概略図である。

【図5】横型カーボンナノチューブデバイスの構成を説明するための簡略図で、a) は上からみた平面図、b) は横断面図である。

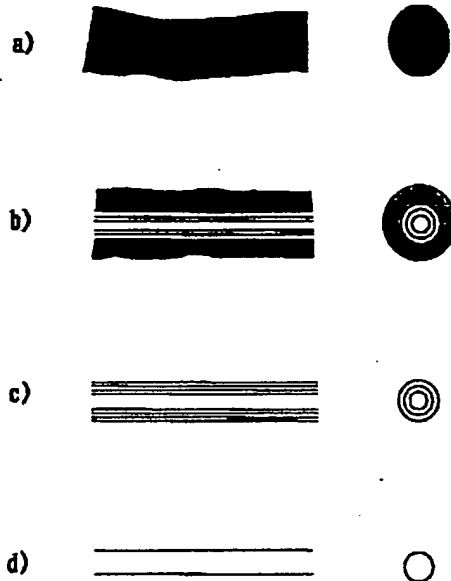
【図6】Tip型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に電極膜を成膜したところ、b) はその上の一部に超微粒子分散部分を設けた状態、c) はその部分の表面にカ

ーボンナノチューブが成長した後のデバイスの状態である。

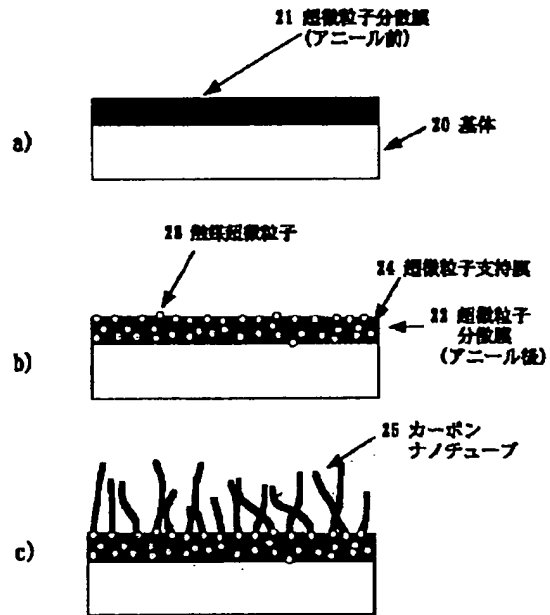
#### 【符号の説明】

20	基体
21	超微粒子分散膜(アニール前)
22	超微粒子分散膜(アニール後)
23	触媒超微粒子
24	超微粒子支持膜
25	カーボンナノチューブ
30	基体
31	電極膜
32	超微粒子分散膜
33	触媒超微粒子
34	超微粒子支持膜
35	カーボンナノチューブ
41	反応容器
42	基体
43	赤外線吸収板
44	原料ガス導入管
45	成長促進および希釈ガス導入管
46	排気系ライン
47	赤外線ランプ
48	赤外線集光ミラー
49	赤外線透過窓
50	基体
51	電極
52	電極
53	超微粒子分散膜
54	カーボンナノチューブ
60	基体
61	電極膜
62	超微粒子分散部分
63	触媒超微粒子
64	カーボンナノチューブ

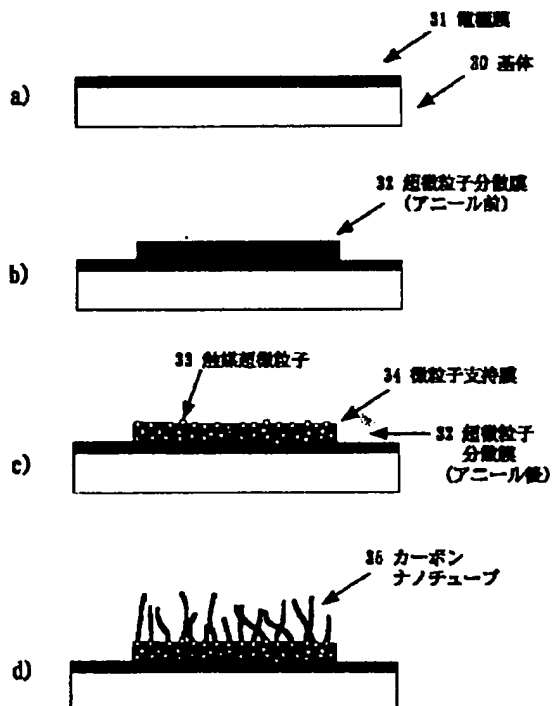
【図1】



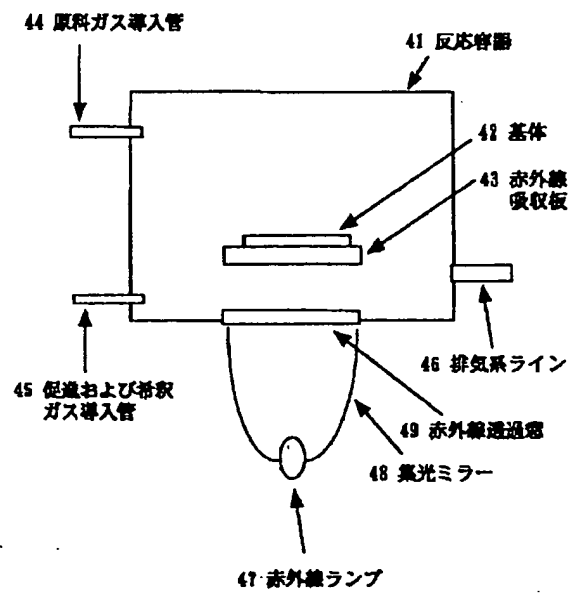
【図2】



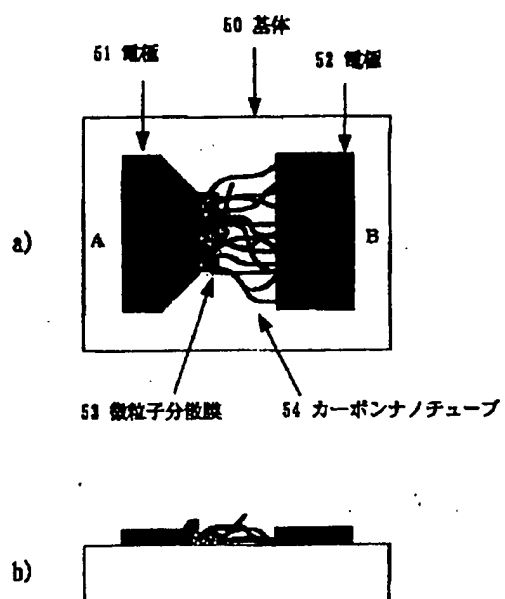
【図3】



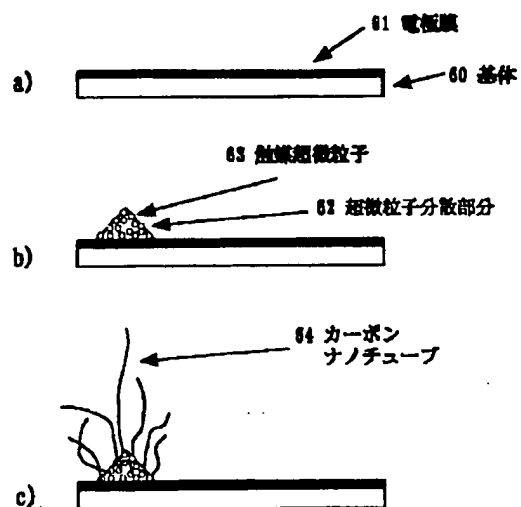
【図4】



【図5】



【図6】



100

100

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012560772      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-366878/199931  
XRAM Acc No: C99-108153  
XRPX Acc No: N99-274648

**Manufacture of carbon nano tubes for electronic devices, micro machinery etc - involves forming carbon nano tubes from base which contains a dispersion of ultra fine catalyst particles, by thermolytic decomposition**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11139815	A	19990525	JP 97305512	A	19971107	199931 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97305512 A 19971107

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11139815	A	11	C01B-031/02	

Abstract (Basic): JP 11139815 A

NOVELTY - The carbon nano tubes (35) are grown from a base material surface (30) by heating to 400-800 deg. C which contains a dispersion of ultra-fine catalyst particles (33). The catalyst contains a metal chosen from iron, cobalt or nickel, and a metal chosen from copper, silver, gold or chromium. DETAILED DESCRIPTION - The carbon nano tubes are grown from a base material surface, by thermolytic decomposition of a raw material gas, by heating the base material to 400-800 deg. C. The base material contains and dispersion ultra-fine catalyst particles which contain a metal chosen from Fe, Co or Ni and a metal chosen from Cu, Ag, Au or Cr. The raw material gas contains ethylene, acetylene, carbon monoxide or their mixture. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the carbon nano tubes obtained.

USE - As electron source, hydrogen storage material etc in electronic devices micro machinery etc.

ADVANTAGE - Carbon nano tubes of good quality can be obtained and the obtained nano tubes are capable of controlling the amount of electricity that flows. Carbon nano tubes with ends joined to an electrode can be grown. Carbon tubes are grown uniformly, along a definite direction. The tubes can be grown from arbitrary positions of the substrate. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the drawing of the steps involved in the growth of the carbon nano tube. (30) Base Material; ; (33) Ultra-fine catalyst particles; ; (35) Carbon nano tube.

Dwg.3/6

Title Terms: MANUFACTURE; CARBON; NANO; TUBE; ELECTRONIC; DEVICE; MICRO; MACHINE; FORMING; CARBON; NANO; TUBE; BASE; CONTAIN; DISPERSE; ULTRA; FINE; CATALYST; PARTICLE; THERMOLYSIS; DECOMPOSE

Derwent Class: E36; L03; X12

International Patent Class (Main): C01B-031/02

International Patent Class (Additional): B01J-023/86; B01J-023/89;

D01F-009/127; H01B-001/04

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): E11-S; E31-A02; E31-N03; L03-A02B; N02; N03-D01

Manual Codes (EPI/S-X): X12-D01C

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A424 A426 A427 A428 A429 A547 A679 C810 M411 M730 M903 Q421

\*02\* C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N441 N514 N515 Q454 R01669-K

R01669-P

Derwent Registry Numbers: 1669-P

Specific Compound Numbers: R01669-K; R01669-P

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**